

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06173652 A**

(43) Date of publication of application: **21.06.94**

(51) Int. Cl.

F01N 3/08

F01N 3/10

F01N 3/24

(21) Application number: **04324279**

(22) Date of filing: **03.12.92**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

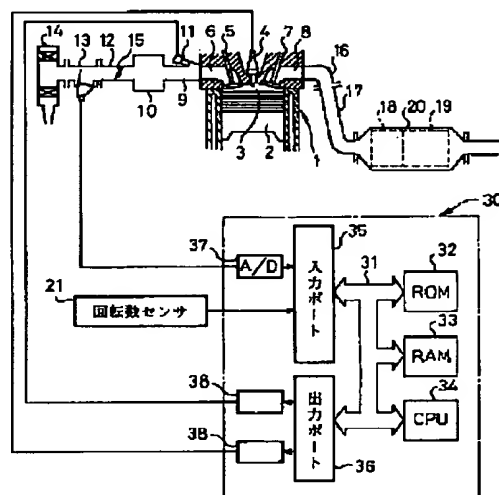
(72) Inventor:
TAKESHIMA SHINICHI
SETO SATOMI
TANAKA TOSHIAKI
IGUCHI SATORU

**(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR
INTERNAL COMBUSTION ENGINE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent damage of NO_x absorbent caused by sulfur by absorbing SO_x in SO_x absorbent and absorbing only NO_x in NO_x absorbent when lean air-fuel mixture is burnt, and releasing the SO_x and the NO_x respectively from the SO_x absorbent and the NO_x absorbent when oxygen concentration in exhaust gas is lowered.

CONSTITUTION: A casing 20 housing SO_x absorbent 18 and NO_x absorbent 19 is connected to an exhaust gas pipe 17. A spark plug 4 and a fuel injection valve 11 are controlled by an electronic control unit 30. The NO_x absorbent 19 absorbs NO_x when an air-fuel ratio of inflow exhaust gas is lean, and releases the absorbed NO_x when oxygen concentration is lowered. The SO_x absorbent 18 absorbs SO_x when an air-fuel ratio of the exhaust gas is lean, and protects the NO_x absorbent arranged downstream from the SO_x , and releases the SO_x when the oxygen concentration is lowered. When the air-fuel ratio of the exhaust gas becomes rich, The SO_x and the NO_x are released respectively from the SO_x absorbent 18 and the NO_x absorbent 19. In this way, the NO_x absorbent can be protected from sulfur.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

Express Mail EL039757839US

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173652

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N	3/08	Z A B A		
	3/10	Z A B A		
	3/24	Z A B E		
		R		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-324279

(22)出願日 平成4年(1992)12月3日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 瀬戸 里美

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田中 俊明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

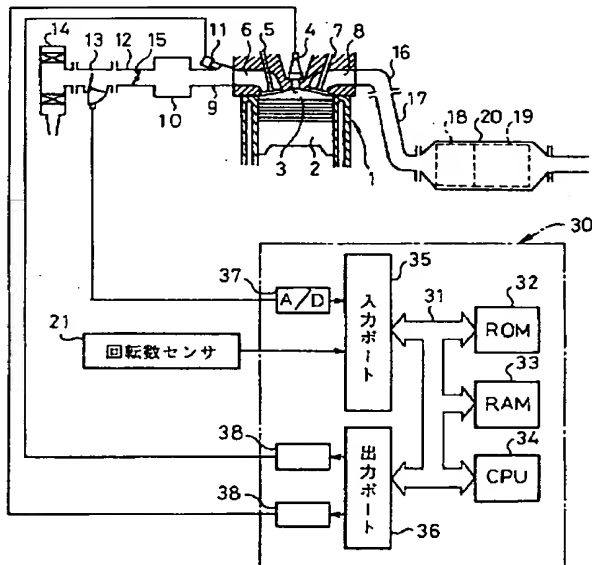
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【目的】 NO_x 吸収剤のイオウ被害を防止する。

【構成】 流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにNO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNO_x を放出するNO_x 吸収剤19を機関排気通路内に配置する。流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにSO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したSO_x を放出するSO_x 吸収剤18をNO_x 吸収剤19上流の機関排気通路内に配置する。リーン混合気が燃焼せしめられたときにSO_x をSO_x 吸収剤18に吸収すると共にNO_x をNO_x 吸収剤19に吸収し、混合気がリーンからリッチに切換えられたときにSO_x 吸収剤18からSO_x が放出され、NO_x 吸収剤19からNO_x が放出される。



16…排気マニホールド
18…SO_x 吸収剤
19…NO_x 吸収剤

Express Mail EL039757839US

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに NO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに SO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した SO_x を放出する SO_x 吸収剤を NO_x 吸収剤上流の機関排気通路内に配置し、リーン混合気が燃焼せしめられたときに機関排気通路内に排出される排気ガス中の SO_x を SO_x 吸収剤に吸収すると共に排気ガス中の NO_x を NO_x 吸収剤に吸収し、 SO_x 吸収剤および NO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに SO_x 吸収剤から SO_x を放出すると共に NO_x 吸収剤から NO_x を放出する内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのときには NO_x を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収剤を機関排気通路内に配置し、リーン混合気を燃焼せしめた際に発生する NO_x を NO_x 吸収剤により吸収し、 NO_x 吸収剤の NO_x 吸収能力が飽和する前に NO_x 吸収剤への流入排気ガスの空燃比を一時的にリッチにして NO_x 吸収剤から NO_x を放出させると共に放出された NO_x を還元するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている。

【0003】 ところが燃料および機関の潤滑油内にはイオウが含まれているので排気ガス中には SO_x が含まれており、従ってこの内燃機関ではこの SO_x も NO_x と共に NO_x 吸収剤に吸収される。しかしながらこの SO_x は NO_x 吸収剤への流入排気ガスの空燃比をリッチにしても NO_x 吸収剤から放出されず、従って NO_x 吸収剤内の SO_x の量は次第に増大することになる。ところが NO_x 吸収剤内の SO_x の量が増大すると NO_x 吸収剤が吸収しうる NO_x の量が次第に低下し、ついには NO_x 吸収剤が NO_x をほとんど吸収できなくなってしまう。そこで NO_x 吸収剤上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置を設け、このイオウ捕獲装置によって排気ガス中に含まれる SO_x を捕獲するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている（特願平 4-208090号参照）。この内燃機関では機関から排出された SO_x がイオウ捕獲装置により捕獲されるので NO_x 吸収剤には NO_x のみが吸収されることになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこの内燃

機関ではイオウ捕獲装置により捕獲された SO_x はイオウ捕獲装置に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしてもイオウ捕獲装置から放出されることなくイオウ捕獲装置内に捕獲され続ける。従ってイオウ捕獲装置による SO_x 捕獲量は次第に増大し、イオウ捕獲装置の SO_x 捕獲能力が飽和すると SO_x がイオウ捕獲装置を素通りしてしまうために SO_x が NO_x 吸収剤に吸収されて NO_x 吸収剤内に次第に蓄積するという問題が生ずる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば上記問題を解決するために、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに NO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した NO_x を放出する NO_x 吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに SO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した SO_x を放出する SO_x 吸収剤を NO_x 吸収剤上流の機関排気通路内に配置し、リーン混合気が燃焼せしめられたときに機関排気通路内に排出される排気ガス中の SO_x を SO_x 吸収剤に吸収すると共に排気ガス中の NO_x を NO_x 吸収剤に吸収し、 SO_x 吸収剤および NO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときに SO_x 吸収剤から SO_x を放出すると共に NO_x 吸収剤から NO_x を放出するようにしている。

【0006】

【作用】 リーン混合気が燃焼せしめられたときには排気ガス中の SO_x が SO_x 吸収剤に吸収されるので SO_x 吸収剤の下流に配置された NO_x 吸収剤には NO_x のみが吸収される。一方、 SO_x 吸収剤および NO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられると SO_x 吸収剤から SO_x が放出され、 NO_x 吸収剤から NO_x が放出される。

【0007】

【実施例】 図1は本発明をガソリン機関に適用した場合を示している。図1を参照すると、1は機関本体、2はピストン、3は燃焼室、4は点火栓、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを夫々示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁11が取付けられる。サージタンク10は吸気ダクト12およびエアフローメータ13を介してエアクリーナ14に連結され、吸気ダクト12内にはスロットル弁15が配置される。一方、排気ポート8は排気マニホールド16および排気管17を介して SO_x 吸収剤18および NO_x 吸収剤19を内蔵したケーシング20に接続される。 SO_x 吸収剤18は NO_x 吸収剤19の上流に配置されており、図1に示す実施例では SO_x 吸収剤18および NO_x 吸収剤19が例えばアルミナからなる一つのモノリス型担体を用いて一体的に形成されている。

【0008】電子制御ユニット30はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス31によって相互に接続されたROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート35および出力ポート36を具備する。エアフローメータ13は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。また、入力ポート35には機関回転数を表わす出力パルスを発生する回転数センサ21が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路38を介して夫々点火栓4および燃料噴射弁11に接続される。

【0009】図1に示す内燃機関では例えば次式に基いて燃料噴射時間TAUが算出される。

$$TAU = TP \cdot K$$

ここでTPは基本燃料噴射時間を示しており、Kは補正係数を示している。基本燃料噴射時間TPは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間TPは予め実験により求められ、機関負荷 Q/N

（吸入空気量 Q /機関回転数 N ）および機関回転数 N の関数として図2に示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されている。補正係数Kは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であって $K=1.0$ であれば機関シリンダ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対して $K<1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーンとなり、 $K>1.0$ になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなる、即ちリッチとなる。

【0010】この補正係数Kは機関の運転状態に応じて制御され、図3はこの補正係数Kの制御の一実施例を示している。図3に示す実施例では暖機運転中は機関冷却水温が高くなるにつれて補正係数Kが徐々に低下せしめられ、暖機が完了すると補正係数Kは1.0よりも小さい一定値に、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比がリーンに維持される。次いで加速運転が行われれば補正係数Kは例えば1.0とされ、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比とされ、全負荷運転が行われれば補正係数Kは1.0よりも大きくされる、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比はリッチにされる。図3からわかるように図3に示される実施例では暖機運転時、加速運転時および全負荷運転時を除けば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は一定のリーン空燃比に維持されており、従って大部分の機関運転領域においてリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

【0011】図4は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。図4からわかるように燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃

H₂C、COの濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素O₂の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

【0012】ケーシング20内に収容されているNO_x吸収剤19は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少くとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されている。なお、このNO_x吸収剤19にはリチウムLiを添加することが好ましい。機関吸気通路およびNO_x吸収剤19上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比をNO_x吸収剤19への流入排気ガスの空燃比と称するとこのNO_x吸収剤19は流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはNO_xを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出するNO_xの吸放出作用を行う。なお、NO_x吸収剤19上流の排気通路内に燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合にはNO_x吸収剤19は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのときにはNO_xを吸収し、燃焼室3内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出することになる。

【0013】上述のNO_x吸収剤19を機関排気通路内に配置すればこのNO_x吸収剤19は実際にNO_xの吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は図5に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

【0014】即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大幅に増大し、図5（A）に示されるようにこれら酸素O₂がO₂⁻の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガス中のNOは白金Ptの表面上でO₂⁻と反応し、NO₂となる（ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ）。次いで生成されたNO₂の一部は白金Pt上で酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら図5（A）に示されるように硝酸イオンNO₃⁻の形で吸収剤内に拡散する。このようにしてNO_xがNO_x吸収剤19内に吸収される。

【0015】流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ptの表面でNO₂が生成され、吸収剤のNO_x吸収能力が飽和しない限りNO₂が吸収剤内に吸収されて硝酸イオンNO₃⁻が生成される。これに対して流入排気ガ

ス中の酸素濃度が低下して NO_2 の生成量が低下すると反応が逆方向($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$)に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオン NO_3^- が NO_2 の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると NO_x 吸収剤18から NO_x が放出されることになる。図4に示されるように流入排気ガスのリーンの度合が低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても NO_x 吸収剤19から NO_x が放出されることになる。

【0016】一方、このとき燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされて流入排気ガスの空燃比がリッチになると図4に示されるように機関からは多量の未燃 H_2 、 CO が排出され、これら未燃 H_2 、 CO は白金Pt上の酸素 O_2^- と反応して酸化せしめられる。また、流入排気ガスの空燃比がリッチになると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤から NO_2 が放出され、この NO_2 は図5(B)に示されるように未燃 H_2 、 CO と反応して還元せしめられる。このようにして白金Ptの表面上に NO_2 が存在しなくなると吸収剤から次から次へと NO_2 が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちに NO_x 吸収剤19から NO_x が放出されることになる。

【0017】即ち、流入排気ガスの空燃比をリッチにするとまず初めに未燃 H_2 、 CO が白金Pt上の O_2^- とただちに反応して酸化せしめられ、ついで白金Pt上の O_2^- が消費されてもまだ未燃 H_2 、 CO が残っていればこの未燃 H_2 、 CO によって吸収剤から放出された NO_x および機関から排出された NO_x が還元せしめられる。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすれば短時間のうちに NO_x 吸収剤19に吸収されている NO_x が放出され、しかもこの放出された NO_x が還元されるために大気中に NO_x が排出されるのを阻止することができることになる。また、 NO_x 吸収剤19は還元触媒の機能を有しているので流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にしても NO_x 吸収剤19から放出された NO_x が還元せしめられる。しかしながら流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にした場合には NO_x 吸収剤19から NO_x が徐々にしか放出されないために NO_x 吸収剤19に吸収されている全 NO_x を放出させるには若干長い時間を要する。

【0018】ところで前述したように流入排気ガスの空燃比のリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであっても NO_x 吸収剤19から NO_x が放出される。従って NO_x 吸収剤19から NO_x を放出させるには流入排気ガス中の酸素濃度を低下させればよいことになる。ただし、 NO_x 吸収剤19から NO_x が放出されても流入排気ガスの空燃比がリーンであると NO_x 吸収剤19において NO_x が還元されず、従ってこの場合には NO_x 吸収剤19の下流に NO_x を還元し

うる触媒を設けるか、或いは NO_x 吸収剤19の下流に還元剤を供給する必要がある。むしろこのように NO_x 吸収剤19の下流において NO_x を還元することは可能であるがそれよりもむしろ NO_x 吸収剤19において NO_x を還元する方が好ましい。従って本発明による実施例では NO_x 吸収剤19から NO_x を放出すべきときには流入排気ガスの空燃比が理論空燃比或いはリッチにされ、それによって NO_x 吸収剤19から放出された NO_x を NO_x 吸収剤19において還元するようにしている。

【0019】図3に示されるように本発明による実施例では暖機運転時および全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるがそれ以外の大部分の運転領域ではリーン混合気が燃焼室3内において燃焼せしめられる。この場合、燃焼室3内において燃焼せしめられる混合気の実例では空燃比はほぼ18.0以上であって図1に示される実施例では空燃比が2.0から2.4程度のリーン混合気が燃焼せしめられる。空燃比が18.0以上になると三元触媒がたとえリーン空燃比の下で還元性を有していたとしても NO_x を十分に還元することができず、従ってこのようなリーン空燃比の下で NO_x を還元するために三元触媒を用いることはできない。また、空燃比が18.0以上であっても NO_x を還元しうる触媒としてCu-ゼオライト触媒があるがこのCu-ゼオライト触媒は耐熱性に欠けるためにこのCu-ゼオライト触媒を用いることは実際問題として好ましくない。従って結局、空燃比が18.0以上のときに NO_x を浄化するには本発明において使用されている NO_x 吸収剤19を用いる以外には道がないことになる。

【0020】ところで本発明による実施例では上述したように全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチとされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるので全負荷運転時および加速運転時に NO_x 吸収剤19から NO_x が放出されることになる。しかしながらこのような全負荷運転或いは加速運転が行われる頻度が少なければ全負荷運転時および加速運転時にのみ NO_x 吸収剤19から NO_x が放出されたとしてもリーン混合気が燃焼せしめられている間に NO_x 吸収剤19による NO_x の吸収能力が飽和してしまい、斯くして NO_x 吸収剤19により NO_x を吸収できなくなってしまう。従って本発明による実施例ではリーン混合気が継続して燃焼せしめられているときには図6(A)に示されるように流入排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするか、或いは図6(B)に示されるように流入排気ガスの空燃比が周期的に理論空燃比にされる。なお、この場合、図6(C)に示されるように周期的にリーンの度合を低下させるようにしてもよいがこの場合には NO_x 吸収剤19において NO_x が還元されないために前述したように NO_x 吸収剤19の下流において NO_x を還元さ

せなければならない。

【0021】図6(A)に示すように流入排気ガスの空燃比が周期的にリッチにされる場合についてみるとリーン混合気の燃焼が行われている時間 t_1 に比べて流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間 t_2 は極めて短い。具体的に云うと流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間 t_2 はほぼ10秒以内であるのに対してリーン混合気の燃焼が行われている時間 t_1 は10数分間から1時間以上の時間となる。即ち、云い換えると t_2 は t_1 の50倍以上の長さとなる。これは図6(B)および(C)に示す場合でも同様である。

【0022】ところで排気ガス中には SO_x が含まれており、 NO_x 吸収剤19には NO_x ばかりでなく SO_x も吸収される。この NO_x 吸収剤19への SO_x の吸収メカニズムは NO_x の吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、 NO_x の吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように流入排気ガスの空燃比がリーンのときには酸素 O_2 が O_2^- の形で白金Ptの表面に付着しており、流入排気ガス中の SO_2 は白金Ptの表面で O_2^- と反応して SO_3 となる。次いで生成された SO_3 の一部は白金Pt上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で吸収剤内に拡散し、安定した硫酸塩BaSO₄を生成する。

【0023】しかしながらこの硫酸塩BaSO₄は安定していて分解しずらく、流入排気ガスの空燃比をリッチにしても硫酸塩BaSO₄は分解されずにそのまま残る。従って NO_x 吸収剤19内には時間が経過するにつれて硫酸塩BaSO₄が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれて NO_x 吸収剤19が吸収しうる NO_x 量が低下することになる。

【0024】そこで本発明では NO_x 吸収剤19に SO_x が流入しないように流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときに SO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した SO_x を放出する SO_x 吸収剤18を NO_x 吸収剤19の上流に配置している。この SO_x 吸収剤18は SO_x 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには SO_x を共に NO_x も吸収するが SO_x 吸収剤18に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収した NO_x ばかりでなく吸収した SO_x も放出する。

【0025】上述したように NO_x 吸収剤19では SO_x が吸収されると安定した硫酸塩BaSO₄が形成され、その結果 NO_x 吸収剤19に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしても SO_x が NO_x 吸収剤19から放出されなくなる。従って SO_x 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしたときに SO_x 吸収剤18から SO_x が放出されるようにするためには吸収した SO_x が硫酸イオン SO_4^{2-} の形で吸収剤内に存在するよ

うにするか、或いは硫酸塩BaSO₄が生成されたとしても硫酸塩BaSO₄が安定しない状態で吸収剤内に存在するようにすることが必要となる。これを可能とする SO_x 吸収剤18としてはアルミナからなる担体上に鉄Fe、マンガンMn、ニッケルNi、錫Snのような遷移金属およびリチウムLiから選ばれた少くとも一つを担持した吸収剤を用いることができる。この場合、アルミナからなる担体上にリチウムLiを担持させた吸収剤が最も好ましいことが判明している。

【0026】この SO_x 吸収剤18では SO_x 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中に含まれる SO_2 が吸収剤の表面で酸化されつつ硫酸イオン SO_4^{2-} の形で吸収剤内に吸収され、次いで吸収剤内に拡散される。この場合、 SO_x 吸収剤18の担体上に白金Ptを担持させておくと SO_2 が SO_3^{2-} の形で白金Pt上にくっつきやすくなり、斯くして SO_2 は硫酸イオン SO_4^{2-} の形で吸収剤内に吸収されやすくなる。従って SO_2 の吸収を促進するためには SO_x 吸収剤18の担体上に白金Ptを担持させることが好ましい。上述したように SO_x 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリーンになると SO_x が SO_x 吸収剤18に吸収され、従って SO_x 吸収剤18の下流に設けられた NO_x 吸収剤19には NO_x のみが吸収されることになる。

【0027】一方、前述したように SO_x 吸収剤18に吸収された SO_x は硫酸イオン SO_4^{2-} の形で吸収剤内に拡散しているか、或いは不安定な状態で硫酸塩BaSO₄となっている。従って SO_x 吸収剤18に流入する排気ガスの空燃比がリッチ又は理論空燃比になると SO_x 吸収剤18に吸収されている SO_x が SO_x 吸収剤18から放出されることになる。このとき同時に NO_x 吸収剤19から NO_x が放出される。なお、 SO_x 吸収剤18から放出された SO_x は NO_x 吸収剤19内を通過するがこのとき NO_x 吸収剤19に流入する排気ガスはリッチ又は理論空燃比となっているので SO_x が NO_x 吸収剤19に吸収される危険性はない。

【0028】ところで SO_x 吸収剤18からの SO_x の放出作用および NO_x 吸収剤19からの NO_x の放出作用は一定量の NO_x が NO_x 吸収剤19に吸収されたとき、例えば NO_x 吸収剤19の吸収能力の50% NO_x を吸収したときに行われる。 NO_x 吸収剤19に吸収される NO_x の量は機関から排出される排気ガスの量と排気ガス中の NO_x 濃度に比例しており、この場合排気ガス量は吸入空気量に比例し、排気ガス中の NO_x 濃度は機関負荷に比例するので NO_x 吸収剤19に吸収される NO_x 量は正確には吸入空気量と機関負荷に比例することになる。従って NO_x 吸収剤19に吸収されている NO_x の量は吸入空気量と機関負荷の積の累積値から推定することができるが本発明による実施例では単純化して機関回転数の累積値から NO_x 吸収剤19に吸収されて

いる NO_x 量を推定するようにしている。

【0029】次に図7および図8を参照して本発明による NO_x 吸収剤19の吸放出制御の一実施例について説明する。図7は一定時間毎に実行される割込みルーチンを示している。図7を参照するとまず初めにステップ100において基本燃料噴射時間TPに対する補正係数Kが1.0よりも小さいか否か、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているか否かが判別される。 $K < 1.0$ のとき、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているときにはステップ101に進んで現在の機関回転数NEに ΣNE を加算した結果が ΣNE とされる。従ってこの ΣNE は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ102では累積回転数 ΣNE が一定値SNEよりも大きいかが判別される。この一定値SNEは NO_x 吸収剤19にその NO_x 吸収能力の例えば50%の NO_x 量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma \text{NE} \leq \text{SNE}$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma \text{NE} > \text{SNE}$ のとき、即ち NO_x 吸収剤19にその NO_x 吸収能力の50%の NO_x 量が吸収されていると推定されたときにはステップ103に進んで NO_x 放出フラグがセットされる。 NO_x 放出フラグがセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチにせしめられる。

【0030】次いでステップ104ではカウント値Cが1だけインクリメントされる。次いでステップ105ではカウント値Cが一定値C0よりも大きくなったか否か、即ち例えば5秒間経過したか否かが判別される。 $C \leq C0$ のときには処理ルーチンを完了し、 $C < C0$ になるとステップ106に進んで NO_x 放出フラグがリセットされる。 NO_x 放出フラグがリセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチからリーンに切換えられ、斯くして機関シリンダ内に供給される混合気は5秒間リッチにされることになる。次いでステップ107において累積回転数 ΣNE およびカウント値Cが零とされる。

【0031】一方、ステップ100において $K \geq 1.0$ と判断されたとき、即ち機関シリンダ内に供給されている混合気の空燃比が理論空燃比又はリッチのときにはステップ108に進んで $K \geq 1.0$ の状態が一定時間、例えば10秒間継続したか否かが判別される。 $K \geq 1.0$ の状態が一定時間継続しなかったときには処理サイクルを完了し、 $K \geq 1.0$ の状態が一定時間継続したときにはステップ109に進んで累積回転数 ΣNE が零とされる。

【0032】即ち、機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされている時間が10秒程度継続すれば SO_x 吸収剤18に吸収されている大部分の SO_x が放出すると共に NO_x 吸収剤19に吸収されている大部分の NO_x は放出したものと考えられ、従ってこの場合にはステップ109において累積回転数 ΣNE

が零とされる。

【0033】図8は燃料噴射時間TAUの算出ルーチンを示しており、このルーチンは繰返し実行される。図8を参照するとまず初めにステップ200において図2に示すマップから基本燃料噴射時間TPが算出される。次いでステップ201ではリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であるか否かが判別される。リーン混合気の燃焼を行うべき運転状態でないとき、即ち暖機運転時、又は加速運転時又は全負荷運転時のときにはステップ202に進んで補正係数Kが算出される。機関暖機運転時にはこの補正係数Kは機関冷却水温の関数であり、 $K \geq 1.0$ の範囲で機関冷却水温が高くなるほど小さくなる。また、加速運転時には補正係数Kは1.0とされ、全負荷運転時には補正係数Kは1.0よりも大きな値とされる。次いでステップ203では補正係数Kが K_t とされ、次いでステップ204において燃料噴射時間TAU(=TP・K_t)が算出される。このときには機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされる。

【0034】一方、ステップ201においてリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であると判別されたときにはステップ205に進んで NO_x 放出フラグがセットされているか否かが判別される。 NO_x 放出フラグがセットされていないときにはステップ206に進んで補正係数Kが例えば0.6とされ、次いでステップ207において補正係数Kが K_t とされた後にステップ204に進む。従ってこのときには機関シリンダ内にリーン混合気が供給される。一方、ステップ205において NO_x 放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ208に進んで予め定められた値KKが K_t とされ、次いでステップ204に進む。この値KKは機関シリンダ内に供給される混合気の実空燃比が12.0から13.5程度となる1.1から1.2程度の値である。従ってこのときには機関シリンダ内にリッチ混合気が供給され、それによって SO_x 吸収剤18に吸収されている SO_x が放出されると共に NO_x 吸収剤19に吸収されている NO_x が放出されることになる。なお、 NO_x 放出時に混合気を理論空燃比にする場合にはKKの値は1.0とされる。

【0035】図9に別の実施例を示す。この実施例において図1に示す実施例と同一の構成要素は同一の符号で示す。図9に示されるようにこの実施例では排気マニホールド16が SO_x 吸収剤40を内蔵したケーシング41入口部に連結され、ケーシング40出口部は排気管42を介して NO_x 吸収剤43を内蔵したケーシング44の入口部に連結される。この実施例においても燃焼室3内においてリーン混合気が燃焼せしめられているときには SO_x 吸収剤40に SO_x が吸収されると共に NO_x 吸収剤43に NO_x が吸収される。一方、燃焼室3内に供給される混合気がリッチ又は理論空燃比にされるとSO

x 吸収剤 40 から SO_x が放出され、 NO_x 吸収剤 43 から NO_x が放出される。

【0036】図10は本発明をディーゼル機関に適用した場合を示している。なお、図10において図1と同様な構成要素は同一の符号で示す。ディーゼル機関では通常あらゆる運転状態において空気過剰率が1.0以上、即ち燃焼室3内の混合気の平均空燃比がリッチの状態では燃焼せしめられる。従ってこのとき排出される SO_x は SO_x 吸収剤18に吸収され、このとき排出される NO_x は NO_x 吸収剤19に吸収される。一方、 SO_x 吸収剤18から SO_x を放出すると共に NO_x 吸収剤19から NO_x を放出すべきときには SO_x 吸収剤18および NO_x 吸収剤19への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。この場合、図10に示す実施例では燃焼室3内の混合気の平均空燃比はリッチにしておいて SO_x 吸収剤18上流の機関排気通路内に炭化水素を供給することにより SO_x 吸収剤18および NO_x 吸収剤19への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。

【0037】図10を参照するとこの実施例ではアクセルペダル50の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ51が設けられ、この負荷センサ51の出力電圧はAD変換器52を介して入力ポート35に入力される。また、この実施例では排気管17内に還元剤供給弁60が配置され、この還元剤供給弁60は供給ポンプ61を介して還元剤タンク62に連結される。電子制御ユニット30の出力ポート36は夫々駆動回路38を介して還元剤供給弁60および供給ポンプ61に接続される。還元剤タンク62内にはガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、軽油、灯油のような炭化水素、或いは液体の状態で保存しうるブタン、プロパンのような炭化水素が充填されている。

【0038】この実施例では通常燃焼室3内の混合気は空気過剰のもとで、即ち平均空燃比がリッチの状態では燃焼せしめられており、このとき機関から排出された SO_x が SO_x 吸収剤18に吸収されると共に機関から排出された NO_x が NO_x 吸収剤19に吸収される。 SO_x 吸収剤18から SO_x を放出すると共に NO_x 吸収剤19から NO_x を放出すべきときには供給ポンプ61が駆動されると共に還元剤供給弁60が開弁せしめられ、それによって還元剤タンク62内に充填されている炭化水素が還元剤供給弁60から排気管17に一定時間、例えば5秒間から20秒間程度供給される。このときの炭化水素の供給量は SO_x 吸収剤18および NO_x 吸収剤19に流入する流入排気ガスの空燃比がリッチとなるように定められており、従ってこのときに SO_x 吸収剤18

から SO_x が放出され、 NO_x 吸収剤19から NO_x が放出されることになる。

【0039】図11はこの NO_x 放出処理を実行するためのルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。図11を参照するとまず初めにステップ300において現在の機関回転数NEに ΣNE を加算した結果が ΣNE とされる。従ってこの ΣNE は機関回転数NEの累積値を示している。次いでステップ301では累積回転数 ΣNE が一定値SNEよりも大きいかが判別される。この一定値SNEは NO_x 吸収剤19にその NO_x 吸収能力の例えば50%の NO_x 量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。 $\Sigma NE \leq SNE$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma NE > SNE$ のとき、即ち NO_x 吸収剤19にその NO_x 吸収能力の50%の NO_x 量が吸収されていると推定されたときにはステップ302に進んで供給ポンプ61が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度駆動される。次いでステップ303では還元剤供給弁60が一定時間、例えば5秒間から20秒間程度開弁せしめられ、次いでステップ304において累積回転数 ΣNE が零とされる。

【0040】

【発明の効果】 NO_x 吸収剤を長時間使用しても NO_x 吸収剤の高い NO_x 吸収能力を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

【図2】基本燃料噴射時間のマップを示す図である。

【図3】補正係数Kの変化を示す図である。

【図4】機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図5】 NO_x の吸放出作用を説明するための図である。

【図6】 NO_x 放出タイミングを示す図である。

【図7】割込みルーチンを示すフローチャートである。

【図8】燃料噴射時間TAUを算出するためのフローチャートである。

【図9】内燃機関の別の実施例を示す全体図である。

【図10】内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図11】 NO_x 放出処理を行うためのフローチャートである。

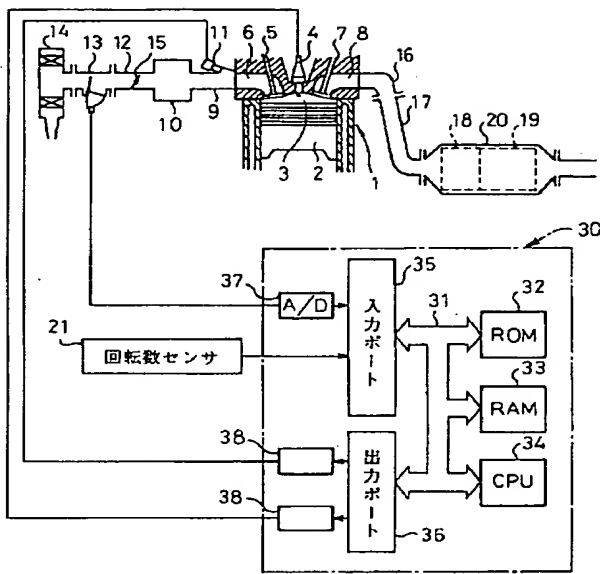
【符号の説明】

16…排気マニホールド

18, 40… SO_x 吸収剤

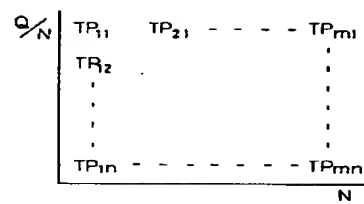
19, 43… NO_x 吸収剤

【図 1】

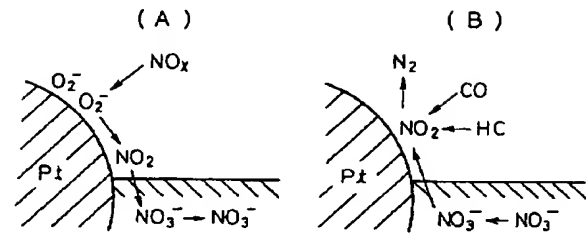


16…排気マニホールド
18…SOx吸収剤
19…NOx吸収剤

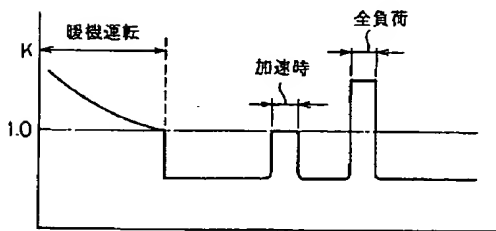
【図 2】



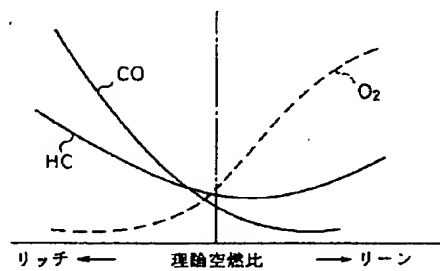
【図 5】



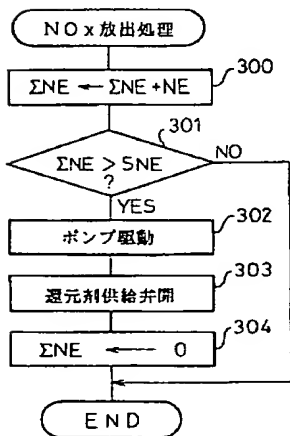
【図 3】



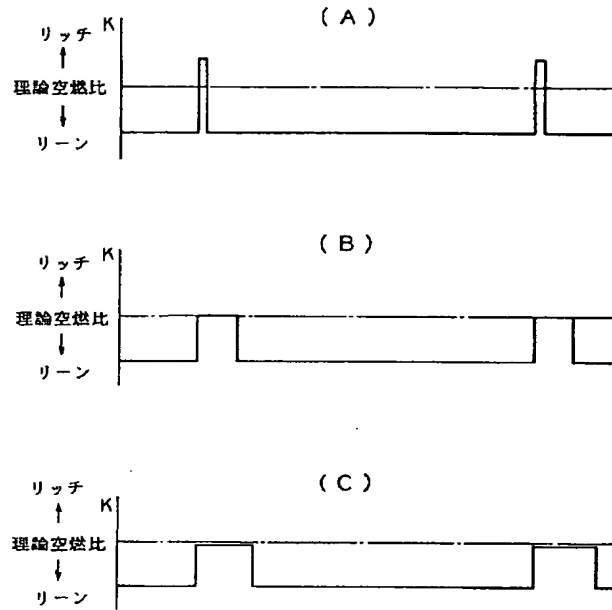
【図 4】



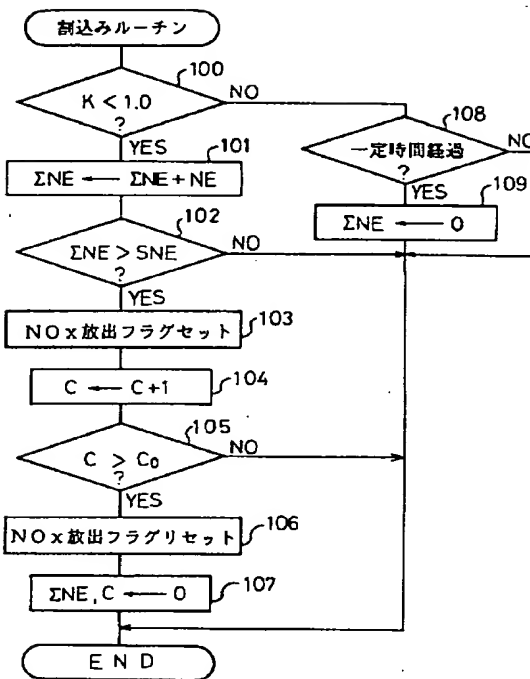
【図 11】



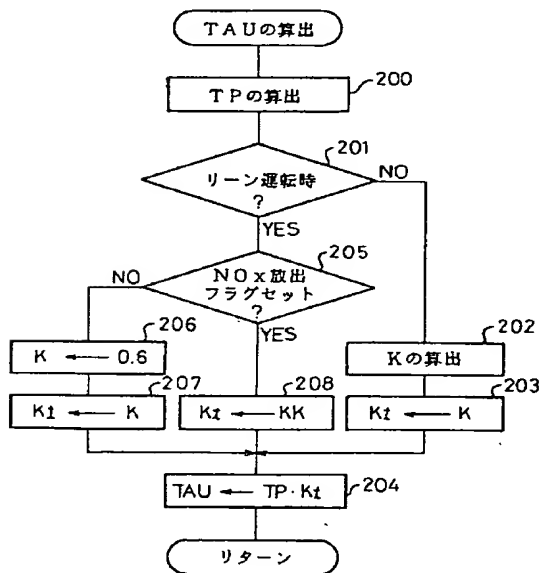
【図 6】



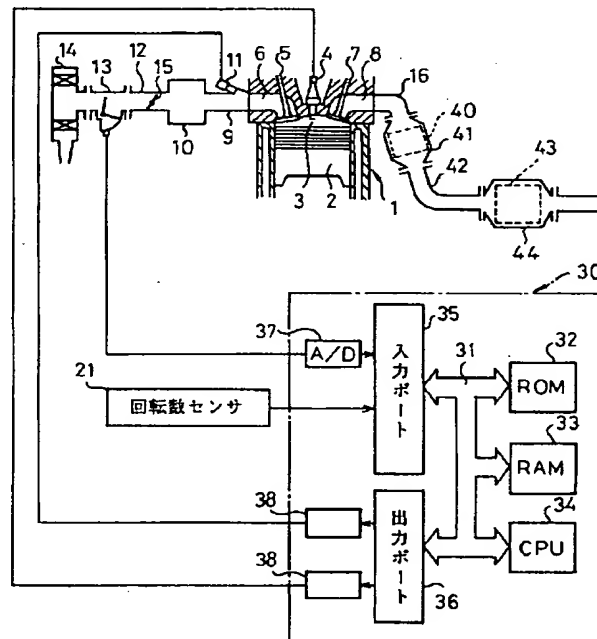
【図 7】



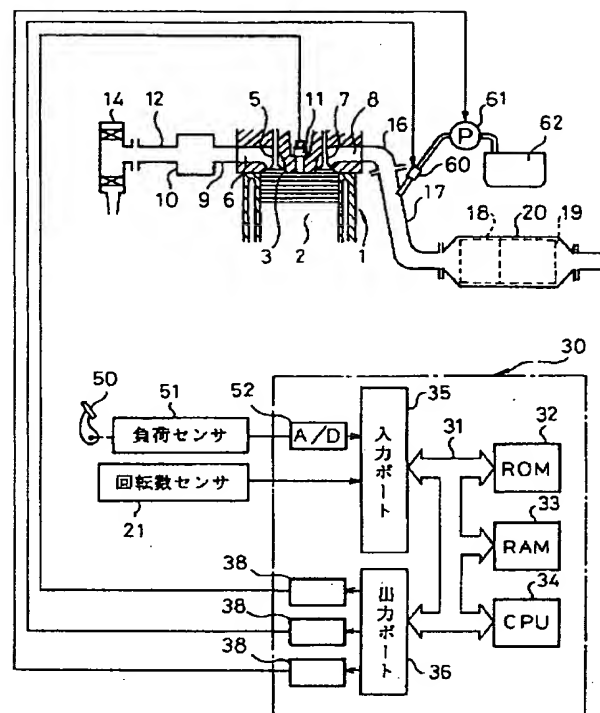
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 井口 哲
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内